

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-121621

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)6月2日

B 01 D 53/34

1 3 4

A-6816-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 気体吸着捕捉装置

⑰ 特 願 昭60-263133

⑱ 出 願 昭60(1985)11月22日

⑲ 発 明 者 水 野 久 幸 宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

⑲ 発 明 者 三 浦 正 男 宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

⑲ 発 明 者 福 嶋 博 之 宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社宇部研究所内

⑳ 出 願 人 宇部興産株式会社 宇部市西本町1丁目12番32号

㉑ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

明 細 書

1. 発明の名称

気体吸着捕捉装置

2. 特許請求の範囲

1. 水分との接触により塩化水素を発生する気体を捕捉するための吸着剤層が、気体導入口と気体排出口とを有する容器の内部に設けられてなる気体吸着捕捉装置であって、該吸着剤層に対して気体排出口側にソーダライムからなる塩化水素捕捉部が備えられていることを特徴とする気体吸着捕捉装置。

2. 塩化水素捕捉部が粒状に成形されたソーダライムからなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の気体吸着捕捉装置。

3. 吸着剤層が活性炭からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の気体吸着捕捉装置。

4. 吸着剤層が10重量%以下の水分を吸着している活性炭からなることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の気体の吸着捕捉装置。

5. 水分との接触により塩化水素を発生する気体が三塩化ホウ素、四塩化ケイ素および塩素からなる群より選ばれる少なくとも一種の気体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の気体吸着捕捉装置。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の分野〕

本発明は、三塩化ホウ素などの気体を吸着して捕捉する気体吸着捕捉装置に関する。

〔発明の背景〕

近年、LSIなどの精密電子部品は、アルミニウムなどをドライエッチングして製造されることが多くなっている。最近では、アルミニウムなどをドライエッチングする際には、三塩化ホウ素、四塩化ケイ素、ハロゲン化炭化水素(例、四塩化炭素、トリクロルエタンおよび四フッ化炭素)および塩素ガスなどのハロゲンガスなどが使用されている。特に最近では三塩化ホウ素を不活性な窒素ガスなどで希釈ガスで希釈して使用することが多くなっている。

ドライエッチングに使用された後の廃ガスは、環境上の理由などから、このガス中に含有されている三塩化ホウ素、四塩化ケイ素、ハロゲン化炭化水素および塩素ガスなどのハロゲンガスなど（以下、単に「吸着対象の気体」と記載することもある）を気体吸着捕捉装置を用いて除去した後、排出される。

このような吸着対象の気体の吸着除去に使用される気体吸着捕捉装置は、一般に気体導入口と気体排出口を有する容器に活性炭などの吸着剤層が設けられた構造を有する。そして、気体吸着捕捉装置には、装置の吸着対象の気体に対する破過を検知する破過検知装置が、気体吸着装置の気体排出口に近接して設けられている。一般に、破過検知装置には、三塩化ホウ素などのような酸性ガス（水に溶解すると酸性を呈するガス）と接触することにより色相が変化するフェノールレッドあるいはコンゴーレッドなどのような酸性ガス検出剤が使用されている。

気体吸着捕捉装置に使用されている活性炭など

3

できる水分との接触により塩化水素を発生する気体を含有する廃ガスから該気体を吸着捕捉する気体吸着捕捉装置を提供することを目的とする。

さらに本発明は、気体吸着捕捉装置の破過の時点をも的確に判断することができる三塩化ホウ素などを含むドライエッチング廃ガス中の吸着対象の気体の吸着除去に好適な気体吸着捕捉装置を提供することを目的とする。

〔発明の要旨〕

本発明は、水分との接触により塩化水素を発生する気体を捕捉するための吸着剤層が、気体導入口と気体排出口とを有する容器の内部に設けられてなる気体吸着捕捉装置であって、該吸着剤層に対して気体排出口側にソーダライムからなる塩化水素捕捉部が備えられていることを特徴とする気体吸着捕捉装置にある。

〔発明の効果〕

本発明の気体吸着捕捉装置は、廃ガス中に含有される三塩化ホウ素などと吸着剤に含有される水分との接触により発生する塩化水素をソーダライ

ムの吸着剤は、使用する以前に既に相当量の水分を吸着しているのが一般的である。

本発明者の検討によると、このようにして吸着されている水分が、吸着対象の気体である三塩化ホウ素（水と接触して塩化水素を生成する気体）と反応して塩化水素を生成し、生成した塩化水素が、気体吸着捕捉装置が吸着対象の気体に対して破過する以前に吸着剤の上部から流出し破過検知装置内に流入して、あたかも気体吸着捕捉装置が破過に至ったかのように検出剤の色相を変化させることがあることが判明した。

すなわち、この段階では気体吸着捕捉装置は破過に至っておらず、十分な吸着能力を有している。

このような現象は、三塩化ホウ素を含有するドライエッチング廃ガスに限らず、水分と反応して塩化水素を発生する他のガスを吸着捕捉する場合などにおいても見られる。

〔発明の目的〕

本発明は、破過の時点をも的確に判断することが

4

ムからなる塩化水素捕捉部で捕捉することができ構成を採ることにより、気体吸着捕捉装置が破過に至る以前に塩化水素捕捉部の上部から塩化水素が流出することがない。従って、気体吸着捕捉装置の破過以前に塩化水素が破過検知装置に流入することがないので、破過検知装置に充填された検出剤の色相が破過以前に変化することがなく、破過の時点をも的確に判断することができる。

すなわち、気体吸着捕捉装置の吸着能力を十分に活用することができる。

〔発明の詳細な記述〕

以下、添付した図面を参照しながら本発明の気体吸着捕捉装置を利用して三塩化ホウ素を含むドライエッチング廃ガスを処理する方法を例にとって本発明を説明する。

第1図は、本発明の気体吸着捕捉装置が気体発生装置と破過検出装置との間に配置された例を模式的に示す図である。

本発明の気体吸着捕捉装置1は、基本的には、気体導入口2と気体排出口3とを有する容器の

内部に吸着剤が充填されている吸着剤層4からなる。このような気体吸着捕捉装置1には、気体排出口3に近接してこの吸着剤層4と直列に破過検知装置5が備えられている。

本発明の気体吸着捕捉装置1の吸着剤層4と破過検知装置5との間には、気体導入口2から吸着剤層4に導入された気体中の三塩化ホウ素が吸着剤中に含有される水分と接触することにより生成して流出する塩化ホウ素を捕捉するソーダライムからなる塩化ホウ素捕捉部6が設けられている。

吸着剤層4を形成する吸着剤は、通常使用されている吸着剤から適宜選択して使用することができる。吸着剤の例としては、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、二酸化チタン、ペントナイト、酸性白土、ケイソウ土および炭酸カルシウムを挙げることができる。これらを単独であるいは混合して使用することができる。特に好ましい吸着剤は活性炭である。なお、上記の吸着剤は、公知の技術に従って表面処理が施されたものあるいは他の成分が加えられたものであってもよい。

7

する気体との代表的な例としては三塩化ケイ素を挙げることができる。その他にドライエッチングに使用される四塩化ケイ素および塩素等も同様の挙動を示す。

ソーダライムは、強い塩基性を示し、本発明においては、主にソーダライムが塩基であることを利用して、気体吸着捕捉装置1の破過以前に三塩化ホウ素と活性炭などの吸着剤に含有される水分と反応して流出する塩化ホウ素を捕捉し、検出剤の色相が変化するのを防止するものである。

ソーダライムは、廃ガスがソーダライムからなる塩化ホウ素捕捉部6を通過する際の圧力損失および廃ガスとの接触面積などを考慮して粒状のものを使用することが好ましい。このようなソーダライムは、一般には炭酸ガスの捕捉等に利用されており、本発明においては通常このような用途に利用されているソーダライムを使用することができる。

このようなソーダライムは、塩化ホウ素あるいは水分（吸着剤中に吸着されていた水分および空気

このような吸着剤は、水分の含有率（吸着している水分量）の低減を目的として加熱処理が施されているのが一般的である。しかし、このような処理後、すなわち保存中あるいは気体吸着捕捉装置に充填する際などに空気と接触することにより、吸着剤の使用時には相当量の水分を吸着している。一般に気体吸着捕捉装置が使用される時点で吸着剤に吸着されている水分の量は10重量%以下（通常は0.1～10重量%の範囲内）である。

本発明の気体吸着捕捉装置1の形状、容量などには特に制限はなく、通常のもを用いることができる。形状の例として、吸着塔型のものを挙げることができる。

第1図において6は、水と接触して塩化ホウ素を生成する気体と上記の吸着剤に吸着されている水分との反応により生成して吸着剤層4の上部から流出する塩化ホウ素が破過検知装置5に流入しないように捕捉するソーダライムからなる塩化ホウ素捕捉部である。水分との接触により塩化ホウ素を発生

8

中に含有される水分）を吸収してもこの形状が変化する数が少ない。加えて、水酸化ナトリウムのように潮解性を有していないので、粒子同士が融着して装置を閉塞することがない。また、ソーダライムは他の塩基性を示す物質と比較して非常に安価であるので、ソーダライムを用いることにより吸着対象の気体の吸着除去のコストを低減することができる。

なお、ソーダライムは、通常、生石灰を水酸化ナトリウムの濃溶液に浸漬し、これを熱し更にと乾状にすることにより製造される。

ソーダライムからなる塩化ホウ素捕捉部6は、吸着剤層4に対して気体排出口3側に備えられている。

一般には、吸着剤層4を通過した気体全量がソーダライムにより構成される層を通過するように吸着剤層4上に層状に配置する。

使用するソーダライムの量は、吸着剤に吸着されている水分の量を測定し、この水分と反応して生成する塩化ホウ素の量を算出して設定することが

できる。ただし、ソーダライムと塩化水素との反応は、一般にはソーダライムの表面近傍で進行するので、この点を考慮して充填するソーダライムの量を設定する。

ソーダライムの吸着剤に対する量は、重量比で通常1:1～1:10の範囲内（ソーダライム：吸着剤）とする。活性炭などの吸着剤の上にソーダライムを層状に配設する場合には、通常ソーダライムにより構成される層と吸着剤により構成される層との厚さの比を0.6:1～0.6:10の範囲内とする。

また、塩化水素捕捉部6は、例えば別に用意した円筒容器にソーダライムを充填して形成した塩化水素捕捉部とすることも可能である。

気体吸着捕捉装置1に接続されている破過検知装置5には、三塩化ホウ素、四塩化ケイ素、塩素ガス、塩化水素などの酸性ガスに対して感応性を有するコンゴレッド、フェニールスルホフタレン（フェニールレッド）などの酸性ガス検出剤が充填されている。

1 1

気体吸着捕捉装置1は、通常気体導入口2にて気体発生装置7と接続している。そして、気体吸着捕捉装置1の気体排出口3には破過検知装置5が接続している。そして、一般に破過検知装置5は、気体吸着捕捉装置1が破過に至った後、気体吸着捕捉装置1を交換するまでの間に配管中に残存する吸着対象の気体を除去ためにアルカリスクリーパー8に接続している。

気体発生装置7は、例えばドライエッチング装置などである。気体発生装置から廃ガスとして排出される気体は、三塩化ホウ素のような水分との接触により塩化水素を生成する気体を含有する。これ以外にも、塩化水素を生成する気体として四塩化ケイ素、塩素を含むものであってもよく、さらにこれらの気体以外にも四塩化炭素、トリクロルエチレンなどのハロゲン化炭化水素類を含むものであってもよい。ドライエッチングの廃ガスの場合、これらの気体は通常は窒素などの不活性ガスなどで希釈されている。

なお、気体発生装置は、ドライエッチング装置

このような検出剤は、通常担体に担持された状態で酸性ガスの検出に使用される。担体としては、担体自体が灰白色乃至白色または透明のものを使用することが好ましい。カーボンブラックのように明度の低い担体は、検出剤の色相の変化を判断することができないので実質的に使用することができない。使用することができる担体の例としては、 α -アルミナ担体、シリカ担体およびシリカアルミナ担体などの触媒担体として通常使用されているものを挙げることができる。担体の形状に特に制限はなく、例えば、球状、粒状、破砕粒状のものなどを使用することができる。

上記のような担体に担持された検出剤は、酸性ガスとの接触前は、たとえばコンゴレッドの場合には赤色であり、酸性ガスと接触することにより青色に変化する。このような検出剤は、通常0.1ppm以上の酸性ガスを検出することができる。

このような気体吸着捕捉装置は通常次のようにして使用される。

1 2

に限定されるものではなく、例えば塩素の置換反応を行なう反応装置などであってもよい。従って、上記の吸着対象の気体はその装置から発生する他の気体で希釈された状態のもの、あるいは他の気体との混合気体であってもよい。

気体発生装置（例、ドライエッチング装置）7から排出された酸性ガスを含む吸着対象の気体および希釈ガスは、気体導入口2から吸着剤層4に導入される。

吸着剤層4に導入された三塩化ホウ素をはじめとする吸着対象の気体および希釈ガスのうち、吸着対象の気体は、吸着剤で吸着除去されて、希釈ガスが吸着剤層4の上部から排出される。ただし吸着剤に水分が吸着されている場合には、その水分と三塩化ホウ素などの反応性気体とが反応して塩化水素が発生し、その塩化水素の少なくとも一部が吸着剤上部から流出する。

吸着剤層4の上部から出た希釈ガスおよび流出した塩化水素等は、次にソーダライムからなる塩化水素捕捉部6に導入される。

そして、ソーダライムからなる塩化水素捕捉部6にて、塩化水素はソーダライム粒子と接触することにより反応して捕捉される。

一般に、ソーダライムも5～15重量%程度の水分を含有しているが、ソーダライムからなる塩化水素捕捉部6により捕捉される塩化水素の絶対量が極少量であり、ソーダライムと塩化水素とが反応する際には極僅かに発熱するに過ぎないので、この発熱によりソーダライム中に含有される水分がソーダライムからなる塩化水素捕捉部6の上部から流出することはない。従って、ソーダライムからなる塩化水素捕捉部の上部からの塩化水素も吸着剤が吸着対象の気体を吸着し尽くすまでは流出しない。

そして、吸着剤が吸着対象の気体を吸着し尽くした時点で吸着対象の気体は、ソーダライムからなる塩化水素捕捉部6に投入する。ここでソーダライムと吸着対象の気体中の三塩化ホウ素などの酸性ガスとが反応して、一部除去されるが、この反応によりソーダライムからなる塩化水素捕捉部

6の温度が上昇して塩化水素捕捉部上部から水分と共に塩化水素が流出し、通常はこの塩化水素が破過検知装置5に流入する。流入した塩化水素は検出剤とコンゴーレッドを使用した場合には、この色相を赤色から青色に変化させるので、この色相の変化を、肉眼であるいは光学的測定手段などにより検出することにより気体吸着捕捉装置1の破過を検知することができる。

これに対して、ソーダライムからなる塩化水素捕捉部6を設けずに単に活性炭などにアルカリ性成分を含有(例えば担持)させた吸着剤を使用した場合には、吸着対象の気体が吸着される際の吸着熱の他に、吸着対象の気体の中の三塩化ホウ素がアルカリ性成分と反応する際の反応熱も加わり、吸着剤自体の温度が活性炭などを単独で使用した場合よりも高くなるので吸着剤の上部からの塩化水素の流出量が増加することがある。

また、吸着剤を使用することなくソーダライムからなる塩化水素捕捉部のみを配置した場合にも、ソーダライムと三塩化ホウ素との反応による

15

発熱の為にソーダライム中に含有される水分および生成した塩化水素が流出し、本発明の目的を達成することはできない。

検出剤が発色した時点で気体吸着捕捉装置1および破過検知装置5を交換する。

なお、吸着対象の気体が除去された気体は、通常アルカリスクラバー8に導入され、微量に含有されることもある塩化水素、塩素ガスおよびその他の吸着対象の気体を完全に除去した後、大気中に放出される。

次に本発明の実施例および比較例を示す。

【実施例1】

気体導入口と気体排出口とを有する縦300mm、横400mm、高さ700mmのステンレス(SUS-316)製気体吸着捕捉装置に活性炭(形状:柱状、平均短軸長:4mm、平均長軸長:5mm、クラレケミカル製、商品名:4GS)9kgを充填した。この活性炭の水分含有率は3.0重量%であった。

上記活性炭の上部にソーダライム(和光純薬製

16

製、商品名:ソーダライム1号)4.5kgを充填し、ソーダライムからなる塩化水素捕捉部を形成した。

コンゴーレッドをアルミナに担持させた酸性気体検出剤をガラス容器に入れた破過検知装置を、第1図に示されているように気体排出口3に接続管を介して配置した。

気体吸着捕捉装置1と検出剤を充填した破過検知装置5との間の接続管には気体吸着捕捉装置1から排出されるガスの分析を行なうための試料を採取するサンプリング孔が設けられている。

上記の気体吸着捕捉装置1の気体導入口2から窒素ガスで希釈した吸着対象のガスを導入して、この気体吸着捕捉装置1の破過の検知操作を行った。

吸着対象のガスは、窒素で希釈した三塩化ホウ素(BCl₃)および塩素ガスを使用した。なお、窒素ガス、酸性ガスおよび塩素ガスの流量は次の通りである。

三塩化ホウ素 258 ml / 分 2.48容量%
塩素ガス 54 ml / 分 0.52容量%
窒素ガス 10 l / 分 97.00容量%

上記混合ガスを3時間導入したのち、3時間窒素ガスを単独で導入する操作を繰り返し、3時間ごとにサンプリング孔からガスを採取して含有成分の含有率を測定した。

なお、塩化水素及び塩素の測定は、検知管（北沢産業製検知管、分析限界、塩化水素0.05ppm、塩素0.02ppm）を用いて行ない、ホウ素の測定は、試料を水と接触させてホウ素化合物を吸収させた後、ICP（誘導プラズマ発光分析装置、分析限界0.05ppm）により行なった。

ガスを導入してから70時間経過した時点で検出剤の色相が赤色から青色に変化した。

色相が変化した直後、サンプリング孔から試料を採取して分析を行なったところ、塩化水素が0.1ppm検出され、塩素およびホウ素は検出されなかった。

19

ホウ素に対して破過に至ったのは気体の導入から61時間30分後であった。この時点における気体吸着装置に導入されて、吸着された気体の量は、三塩化ホウ素484g（2.53kg）、塩素ガス102g（0.32kg）であった。ただし、三塩化ホウ素の破過に至るまでに最大1100ppmの塩化水素が検出された。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の気体吸着捕捉装置を気体発生装置と破過検知装置との間に接続した配置例を模式的に示す図である。

1：気体吸着捕捉装置、2：気体導入口、3：気体排出口、4：吸着剤層、5：破過検知装置、6：塩化水素捕捉部、7：気体発生装置（ドライエッチング装置）8：アルカリスクラバー

特許出願人 宇部興産株式会社
代理人 弁護士 柳川泰男

21

この時点における気体吸着装置に導入されて、吸着された気体の量は、三塩化ホウ素553g（2.89kg）、塩素ガス117g（0.37kg）であった。

〔比較例1〕

実施例1において、ソーダライムを使用しなかった以外は同様に操作して酸性ガスの吸着除去を行なった。

ガスの導入を開始してから25時間30分経過した時点で検出剤の色相が赤色から青色に変化した。

色相が変化した直後、サンプリング孔から試料を採取して分析を行なったところ、塩化水素が0.5ppm検出された。

この時点における気体吸着装置に導入されて、吸着された気体の量は、三塩化ホウ素207g（1.08kg）、塩素ガス44g（0.14kg）であった。

検出剤の色相が変化した後も更に上記のガスの導入を続けたところ、気体吸着捕捉装置が三塩化

20

第 1 図

